

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-055477

(43)Date of publication of application : 20.02.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

G03G 9/087

(21)Application number : 2001-166052

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 01.06.2001

(72)Inventor : KONUMA TSUTOMU
OKUBO NOBUYUKI
NAKANISHI TSUNEO
YAMAZAKI KATSUHISA
HIRATSUKA KAORI
TANIGAWA HIROHIDE

(30)Priority

Priority number : 2000165362

Priority date : 02.06.2000

Priority country : JP

(54) TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner having improved low temperature fixing property and offset resistance, causing no deposition of the toner on a fixing member and having excellent image characteristics even in a severe environment.

SOLUTION: The toner contains at least a binder resin, coloring agent and hydrocarbon wax. The wax has 5 to 150 mgKOH/g hydroxyl group value (HV) and 1 to 50 mgKOH/g ester value (EV) in the relation of HV>EV. The tetrahydrofuran soluble component of the toner shows at least one peak in the region from 3,000 to 50,000 mol.wt. in the mol.wt. distribution measured by gel permeation chromatography and at least one peak or shoulder in the region from 100,000 to 10,000,000.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.05.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-55477

(P2002-55477A)

(43) 公開日 平成14年2月20日 (2002.2.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
G 0 3 G 9/08	3 6 5	G 0 3 G 9/08	3 6 5 2 H 0 0 5
9/087			3 2 5
			3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数33 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2001-166052(P2001-166052)
(22) 出願日 平成13年6月1日(2001.6.1)
(31) 優先権主張番号 特願2000-165362(P2000-165362)
(32) 優先日 平成12年6月2日(2000.6.2)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(72) 発明者 小沼 努
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(72) 発明者 大久保 信之
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(74) 代理人 100096828
弁理士 渡辺 敬介 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【要約】

【課題】 低温定着性と耐オフセット性を向上し、定着部材へのトナー付着を生じず、厳しい環境下においても優れた画像特性を持つトナーを提供することにある。

【解決手段】 結着樹脂、着色剤および炭化水素系ワックスを少なくとも含有するトナーであって、前記ワックスは水酸基価 (HV) が5~150mg KOH/gであり、エステル価 (EV) が1~50mg KOH/gであり、その関係が

$HV > EV$

であり、前記トナーのテトラヒドロフラン可溶成分が、ゲル透過クロマトグラフィにより測定される分子量分布において、分子量3,000~50,000の領域に少なくとも一つピークを有し、分子量100,000~10,000,000の領域に少なくとも一つピーク又はショルダーを有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂、着色剤および炭化水素系ワックスを少なくとも含有するトナーであって、前記ワックスは水酸基価（HV）が5～150mg KOH/gであり、エステル価（EV）が1～50mg KOH/gであり、その関係が

$$HV > EV$$

であり、

前記トナーのテトラヒドロフラン可溶成分が、ゲル透過クロマトグラフィにより測定される分子量分布において、分子量3,000～50,000の領域に少なくとも一つピークを有し、分子量100,000～1,000,000の領域に少なくとも一つピーク又はショルダーを有することを特徴とするトナー。

【請求項2】 前記ワックスの酸価（AV）が1～30mg KOH/gであることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 前記トナーのテトラヒドロフラン可溶成分のゲル透過クロマトグラフィにより測定される分子量分布において、分子量3,000～30,000の領域に少なくとも一つピークを有し、分子量100,000～5,000,000の領域に少なくとも一つピーク又はショルダーを有することを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項4】 前記ワックスは、水酸基価（HV）と酸価（AV）の関係が、

$$HV > AV$$

であることを特徴とする請求項2又は3に記載のトナー。

【請求項5】 前記ワックスの融点が65～130℃であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のトナー。

【請求項6】 前記ワックスが、脂肪族炭化水素系ワックスをアルコール転化して得られたワックスであることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

【請求項7】 前記トナーの酸価が0.5～100mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のトナー。

【請求項8】 前記ワックスのエステル価（EV）が1～15mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載のトナー。

【請求項9】 前記ワックスの酸価（AV）が1～10mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【請求項10】 前記ワックスは、水酸基価（HV）が10～100mg KOH/gであり、エステル価（EV）が1～30mg KOH/gであり、酸価（AV）が1～15mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載のトナー。

【請求項11】 前記ワックスは、水酸基価（HV）が20～90mg KOH/gであり、エステル価（EV）が1～20mg KOH/gであり、酸価（AV）が1～10mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載のトナー。

【請求項12】 前記ワックスは、HV>2EVの条件を満足していることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載のトナー。

【請求項13】 前記ワックスは、HV>2AVの条件を満足していることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載のトナー。

【請求項14】 前記ワックスは、融点が70～125℃であることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載のトナー。

【請求項15】 前記ワックスは、融点が75～120℃であることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載のトナー。

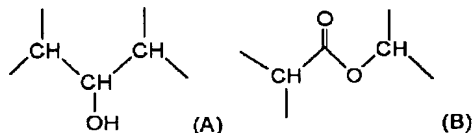
【請求項16】 前記ワックスは、針入度が15以下であることを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載のトナー。

【請求項17】 前記ワックスは、温度120℃における粘度が500mPa・s以下であることを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載のトナー。

【請求項18】 前記ワックスは、軟化点が65～140℃であることを特徴とする請求項1乃至17のいずれかに記載のトナー。

【請求項19】 前記ワックスは、下記部分構造式（A）及び（B）

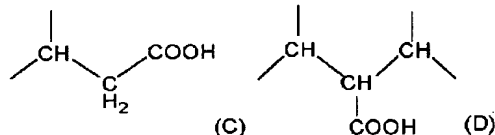
【化1】



を有する成分を含有していることを特徴とする請求項1乃至18のいずれかに記載のトナー。

【請求項20】 前記ワックスは、下記部分構造式（C）及び（D）

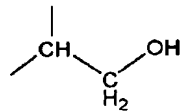
【化2】



を有する成分を含有していることを特徴とする請求項1乃至19のいずれかに記載のトナー。

【請求項21】 前記ワックスは、下記部分構造式（E）

【化3】



(E)

を有する成分を含有していることを特徴とする請求項1乃至20のいずれかに記載のトナー。

【請求項22】 結着樹脂は、酸価が1～100mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至21のいずれかに記載のトナー。

【請求項23】 結着樹脂は、酸価が1～70mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至21のいずれかに記載のトナー。

【請求項24】 結着樹脂は、酸価が1～50mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至21のいずれかに記載のトナー。

【請求項25】 トナーの酸価が0.5～50mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至24のいずれかに記載のトナー。

【請求項26】 トナーの酸価が1.0～40mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至24のいずれかに記載のトナー。

【請求項27】 結着樹脂はガラス転移温度(T_g)が45～80℃であることを特徴とする請求項1乃至26のいずれかに記載のトナー。

【請求項28】 結着樹脂は、スチレン-アクリル酸エステル共重合体を含有していることを特徴とする請求項1乃至27のいずれかに記載のトナー。

【請求項29】 結着樹脂は、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体を含有していることを特徴とする請求項1乃至27のいずれかに記載のトナー。

【請求項30】 結着樹脂は、ポリエステル樹脂を含有していることを特徴とする請求項1乃至27のいずれかに記載のトナー。

【請求項31】 前記ワックスは、結着樹脂100質量部に対して0.2～20質量部含有されていることを特徴とする請求項1乃至30のいずれかに記載のトナー。

【請求項32】 前記ワックスは、結着樹脂100質量部に対して0.5～15質量部含有していることを特徴とする請求項1乃至30のいずれかに記載のトナー。

【請求項33】 前記ワックスは、結着樹脂100質量部に対して1～15質量部含有されていることを特徴とする請求項1乃至30のいずれかに記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真、静電荷像を顕像化するための画像形成方法に使用されるトナー及びトナージェットに使用されるトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真法としては米国特許第

2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載されているごとく多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで、該潜像をトナーで現像を行って、可視像とし、必要に応じて紙の如き転写材にトナーを転写させた後、加熱、加圧又は加熱加圧により転写材上にトナー画像を定着して複写物又はプリントを得るのである。そして転写せず感光体上に残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0003】 近年このような画像形成装置は、単なるオリジナル原稿を複写するための事務処理用複写機というだけでなく、コンピュータの出力としてのプリンターあるいは個人向けのパーソナルコピーという分野で使われ始めた。

【0004】 そのため、より小型化、より軽量化そして、より高速化、より高信頼性が追求されてきており、装置は種々な点で、よりシンプルな要素で構成されるようになってきている。その結果、トナーに要求される性能はより高度になり、トナーの性能向上が達成できなければ、よりすぐれた機械が成り立たなくなっている。

【0005】 例えば、トナー像を紙の如きシートに定着する工程に関して種々の方法や装置が開発されている。熱ローラーによる圧着加熱方式や、フィルムを介して加熱体に加圧部材により密着させる加熱定着方法が提案されている。

【0006】 加熱ローラーやフィルムを介した加熱方式は、トナーに対し離型性を有する材料で表面を形成した熱ローラー或いはフィルムの表面に被定着シートのトナー像面を接触させながら通過せしめることにより定着を行なうものである。この方法は、熱ローラーやフィルムの表面と被定着シートのトナー像とが接触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行うことができ、電子写真複写機又はプリンタにおいて非常に良好である。しかしながら上記方法では、熱ローラーやフィルム表面とトナー像とが溶融状態で接触するためにトナー像の一部が定着ローラーやフィルム表面に付着・転移し、次の被定着シートにこれが再転移してオフセット現象を生じ、被定着シートを汚すことがある。熱定着ローラーやフィルム表面に対してトナーが付着しないようにすることが加熱定着方式の重要な条件の一つとされている。

【0007】 従来、定着ローラー表面にトナーを付着させない目的で、例えばローラー表面をトナーに対して離型性の優れたシリコンゴムや弗素系樹脂の如き材料で形成し、さらにその表面にオフセット防止及びローラー表面の疲労を防止するためにシリコンオイルの如き離型性の良い液体の薄膜でローラー表面を被覆することが

行われている。しかしながら、この方法はトナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、オフセット防止用液体を供給するための装置が必要なため、定着装置が複雑になるという問題点を有している。また、これは小型化・軽量化と逆方向であり、しかもシリコンオイルなどが熱により蒸発し、機内を汚染する場合がある。

【0008】そこでシリコンオイルの供給装置を用いなくて、かわりにトナー中から加熱時にオフセット防止液体を供給しようという考えから、トナー粒子中に低分子量子ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンの如き離型剤を添加する方法が提案されている。しかし、十分な効果を出すために多量にこのような添加剤を加えると、感光体へのフィルミングや、キャリアや現像スリーブの如きトナー担持体の表面を汚染し画像の劣化の原因となる。

【0009】こうしたことから、画像を劣化させない程度に少量の離型剤をトナー粒子中に添加し、若干の離型性オイルの供給、もしくはオフセットしたトナーを巻きとり式のウェブの如き部材を用いた装置でクリーニングする装置を併用することが行われている。しかし最近の小型化・軽量化・高信頼性の要求を考慮すると、これらの補助的な装置を除去することが必要であり好ましい。従ってトナーの定着性や耐オフセット性のさらなる性能向上が必要であり、それはトナーのバインダー樹脂や離型剤のさらなる改良が待望されている。

【0010】トナー粒子中に離型剤としてワックスを含有させることは知られている。例えば、特公昭52-3304号公報、特公昭52-3305号公報、特公昭57-52574号公報に開示されている。

【0011】これらのワックスは、トナーの低温時や高温時の耐オフセット性の向上のために用いられている。しかしながら、これらの性能を向上させる反面、耐ブロッキング性が低下したり、現像性が低下したりしていた。

【0012】また、特開昭63-113558号公報、特開昭63-188158号公報、特開平2-134648号公報、特開平4-97162号公報、特開平4-97163号公報に、トナー粒子中にアルコール成分を含有させる技術が開示されている。これらのアルコール成分は、トナーの低温時の定着性や高温時の耐オフセット性を向上させる効果は認められるものの、トナーの現像性を低下させる場合があった。

【0013】また、特開平1-109359号公報には、トナー粒子中に低分子量ポリオレフィン系ポリオールを含有させる技術が開示されている。このようなワックスはトナーの定着性や現像性には効果を与えるものの、耐ブロッキング性や高温での耐オフセット性が不十分となる場合があった。

【0014】また、特開平4-184350号公報、特

開平4-194947号公報、特開平4-194946号公報、特開平4-194948号公報には、トナー粒子中にポリグリセリン部分エステル化合物を含有させる技術が開示されている。このようなポリグリセリン化合物を添加することによっても、未だ十分な定着性と耐オフセット性を満足するには至っていない。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の問題点を解消したトナーを提供することにある。

【0016】本発明の目的は、低温定着性と耐オフセット性を向上し、良好な定着性能を示すトナーを提供することにある。

【0017】本発明の目的は、長期間の使用においても、定着部材へのトナー付着を生じず、初期と同様な優れた画像特性を持つトナーを提供することにある。

【0018】更に本発明の目的は、トナー粒子中にワックスが均一に分散し、長期間の使用においても、初期と同様な優れた画像特性を持つトナーを提供することにある。

【0019】更に本発明の目的は、高速なプロセススピードにおいてもトナーの低温定着性と高耐久性を両立するトナーを提供することにある。

【0020】本発明の目的は、長期の保存性に優れたトナーを提供することにある。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するためにトナーの組成について鋭意研究を重ねた結果、①水酸基価(H_V)が5~150mg KOH/gであり、エステル価(E_V)が1~50mg KOH/gであり、その関係が

$H_V > E_V$

である炭化水素系ワックスをトナーに用い、且つ、②トナーが、テトラヒドロフラン可溶成分のゲル透過クロマトグラフィにより測定される分子量分布において、分子量3,000~50,000の領域に少なくとも一つピークを有し、分子量100,000~10,000,000の領域に少なくとも一つピーク又はショルダーを有することとすることにより、低温領域から高温領域までの幅広い温度領域での良好な定着性を示し、且つ、長期に亘るトナーの帯電安定性やトナーの混合時の帯電均一性を維持しつつ、高温高湿、低温低湿環境下においても良好な現像性を示すトナーが得られることを見いだした。

【0022】すなわち、本発明は、結着樹脂、着色剤および炭化水素系ワックスを少なくとも含有するトナーであって、前記ワックスは水酸基価(H_V)が5~150mg KOH/gであり、エステル価(E_V)が1~50mg KOH/gであり、その関係が

$H_V > E_V$

であり、前記トナーのテトラヒドロフラン可溶成分

が、ゲル透過クロマトグラフィにより測定される分子量分布において、分子量3,000~50,000の領域に少なくとも一つピークを有し、分子量100,000~10,000,000の領域に少なくとも一つピーク又はショルダーを有することを特徴とするトナーに関する。

【0023】

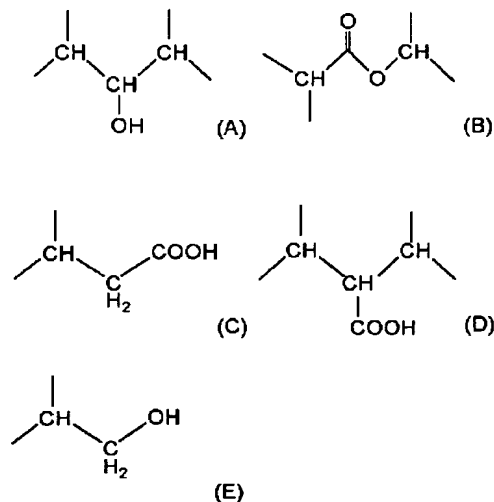
【発明の実施の形態】本発明者らは鋭意検討の結果、水酸基価(HV)が5~150mg KOH/g(好ましくは10~100mg KOH/g、より好ましくは20~90mg KOH/g)であり、エステル価(EV)が1~50mg KOH/g(好ましくは1~30mg KOH/g、より好ましくは1~20mg KOH/g、特に好ましくは1~15mg KOH/g)である炭化水素系ワックスをトナーに用い、且つ、前記トナーのテトラヒドロフラン(THF)可溶成分のゲル透過クロマトグラフィ(GPC)により測定される分子量分布において、分子量3,000~50,000の領域に少なくとも一つピークを有し、分子量100,000~10,000,000の領域に少なくとも一つピーク又はショルダーを有することにより、低温領域から高温領域までの幅広い温度領域での良好な定着性能を示し、高温高湿、低温低湿環境下においても長期の使用に亘って良好な現像性を示すトナーが得られることを見いだした。

【0024】本発明に使用する炭化水素系ワックスは、以下の構造を有する炭化水素分子鎖を好ましくは含むものである。少なくとも下記部分構造式Aで表せる二級炭素に水酸基を有する二級アルコールの構造を有する分子鎖及び下記部分構造式Bで表せるエステル結合を有するエステルの構造を有する分子鎖をワックス分子の中に有するもので、一つの分子鎖に両方の構造を有していても良い。

【0025】さらに、下記部分構造式C及びDで表せる一級または二級の炭素にカルボキシル基を有する酸基の構造を有する分子鎖をワックス分子の中に有するものも好ましい。また、下記部分構造式Eで表せる一級炭素に水酸基を有する一級アルコールの構造を有する分子鎖を有していても良い。一つの炭化水素鎖に任意の下記部分構造式A、B、C、D及びEの構造を有していても良い。

【0026】

【化4】



【0027】本発明で用いられるワックスは、分子中に適度な水酸基を有していることにより、ワックスが結着樹脂中に微粒子状に分散できるので、適度な可塑効果が得られ、定着性が向上する。更に、微粒子状に分散していることにより、トナーの加熱定着時にワックスがトナー表面に迅速に染み出し易くなり、トナーの耐オフセット性が向上する。ワックスの水酸基価が5mg KOH/g未満だと、ワックスが十分に微分散せず、トナーの定着性と耐オフセット性が低下する。また、ワックスの水酸基価が150mg KOH/gより大きいと、ワックスの可塑効果が大きくなりすぎ、トナーの耐ブロッキング性が低下する。

【0028】更に、ワックス中のエステル基はトナーの結着樹脂成分との親和性が高いので、トナー粒子中にワックスを均一に存在させることができ、ワックスの作用を効果的に発揮できるようになる。ワックスのエステル価が1mg KOH/g未満だと、トナーの定着性と耐オフセット性に対するワックスの効果が低下する。また、ワックスのエステル価が50mg KOH/gより大きいと、ワックスの結着樹脂に対する親和性が高くなりすぎ、ワックスの有する離型作用が低下することで十分な耐オフセット性が得られにくくなる。

【0029】また、本発明のトナーのTHF可溶成分のGPCにより測定される分子量分布において、分子量3,000~50,000の領域、好ましくは分子量3,000~30,000の領域、特に好ましくは5,000~20,000の領域に少なくとも一つピークを有することが好ましい。この領域のピークが最大ピークであることが好ましく、良好な定着性を得ることができる。ピークが3,000未満では、良好な耐ブロッキング性が低下し、50,000を超える場合には良好な定着性が得られにくい。また、分子量100,000~10,000,000の領域、好ましくは、100,000~5,000,000の領域に少なくとも一つのピーク

ク又はショルダーが存在することが好ましく、良好な耐オフセット性が得られる。10,000,000を超える領域にピークが存在する場合には、弾性が大きくなり定着性が低下する。

【0030】本発明において、例えば「分子量3,000~50,000の領域にピークを有する」とは、GPC測定によって得られた分子量分布を示すチャートにおいて上記領域中にピークの頂点が存在することを意味する。

【0031】また、本発明におけるワックスは、エステル基を有するので結着樹脂成分との親和性が高く、水酸基を有しているのでトナーを可塑化しやすい。特に本発明の分子量3,000~50,000の低分子量の領域の結着樹脂成分を効果的に可塑化することで、より良好な定着性をトナーに付与することができる。また、本発明のトナーは分子量100,000~10,000,000の高分子量の領域の成分を有し、且つ本発明のワックス中の水酸基は滑り性が高いため、高分子量成分の弾性とワックスの滑り性の相乗効果で、効果的にトナーの定着部材からの離型性を高めることができ、耐オフセット性をより向上させることができる。本発明においては更に、分子量100,000~10,000,000の高分子量の領域の成分が、エステル基を有するワックスによって適度に可塑化され、分子量3,000~50,000の低分子量の領域の成分との相溶性が向上する。更にワックスが水酸基を有することでトナー表面が適度な滑り性を有し、トナーの摩擦帯電能力が高められる。その結果、トナーの帯電性が均一化・安定化し、高温高湿、低温低湿などの厳しい環境下においても、長期の使用に亘って高い画像濃度を示し、且つカブリも少ない良好な現像性を維持することができる。

【0032】本発明において、トナー又は結着樹脂の、テトラヒドロフラン（THF）を溶媒としたGPCによる分子量分布は次の条件で測定される。

【0033】40℃のヒートチャンバ中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてテトラヒドロフラン（THF）を毎分1mlの流速で流し、試料のTHF溶液を約100μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、たとえば、東ソー社製あるいは、昭和電工社製の分子量が $10^2 \sim 10^7$ 程度のもを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。カラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせるのが良い。たとえば昭和電工社製のshodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 800Pの組み合わせや、東ソー社製の

TSK gel G1000H（HXL）, G2000H（HXL）, G3000H（HXL）, G4000H（HXL）, G5000H（HXL）, G6000H（HXL）, G7000H（HXL）, TSK guard columnの組み合わせを挙げることができる。

【0034】試料は以下のようにして作製する。

【0035】試料をTHFに入れ、数時間放置した後、十分振とうしTHFと良く混ぜ（試料の合一体がなくなるまで）、更に12時間以上静置する。このときTHF中への試料の放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター（ポアサイズ0.45~0.5μm、例えば、マイシヨリディスクH-25-5東ソー社製、エキクロディスク25CR ゲルマンサイエンス ジャパン社製などが利用できる）を通してものを、GPCの測定試料とする。試料濃度は、樹脂成分が0.5~5mg/mlとなるように調整する。

【0036】更に、ワックスは、酸価（Av）が1~30mg KOH/g（好ましくは1~15mg KOH/g、より好ましくは1~10mg KOH/g）であることが好ましい。ワックスが酸基を有していることにより、トナーを構成する他の成分との界面接着力が大きくなり、ワックスがトナーを可塑化する効果が大きくなり、トナーの定着性が向上する。ワックスの酸価が1mg KOH/g未満だと、トナーを構成する他成分との界面接着力が小さくなり、ワックスの遊離が発生しやすく、ワックスの作用が十分に得られない場合がある。また、ワックスの酸価が30mg KOH/gより大きいと、逆に界面接着力が大きくなりすぎ、トナーの可塑化が大きくなり、十分な離型性を保持できなくなる場合がある。

【0037】また、本発明におけるワックスは、水酸基価（Hv）とエステル価（Ev）を適度に有し、且つ以下の関係を満たすことを特徴とする。

$Hv > Ev$

更に、

$Hv > 2Ev$

の関係を満たすことが好ましい。より好ましくは、 $Hv/Ev = 2.5 \sim 20$ である。

【0038】また、本発明におけるワックスは、酸価（Av）、水酸基価（Hv）が以下の関係を満たすことが好ましい。

$Hv > Av$

更に、

$Hv > 2Av$

の関係を満たすことが好ましい。より好ましくは、 $Hv/Av = 2.5 \sim 20$ である。

【0039】本発明におけるワックス中の水酸基はトナーの滑り性を高めるので、定着部材からのトナーの離型性を高める。また、ワックス中のエステル基は結着樹脂との親和性が高く、且つワックスが水酸基を同時に有し

ていることで、定着部材とトナー中に均一にワックスが存在するようになり、トナーの定着部材との滑り性を良くし、定着部材へのトナーの付着を軽減することができる。ワックスのエステル価が水酸基価以上だと、ワックスと結着樹脂の親和性が高くなり、ワックスがトナー表面に染み出しにくくなり、ワックスの作用が働きにくくなり、トナーの定着部材への付着に起因する画像汚れが発生しやすい。また、ワックス中のエステル基は結着樹脂成分との親和性が高く、水酸基は紙の如き被定着シートとの親和性が高いので、トナーを定着部材から排出させる効果をもたらす。以上の結果、トナーの定着部材との離型性及び被定着シートへの排出性が向上し、トナーの定着部材への蓄積に起因する画像汚れを軽減することができる。

【0040】また、ワックスの酸基はトナーの他成分との接着力が高いので、定着部材上のトナー表面にワックス成分が保持される。その結果、トナーと定着部材との界面で効果的にワックスの作用が働くようになる。ワックスの酸価が水酸基価以上だと、ワックスの滑り性が低下し、トナーの定着部材への付着に起因する画像汚れが発生する場合がある。また、ワックスが酸基とエステル基を同時に有していることにより、ワックスがトナー粒子中で適度な分散径を有することができ、ワックスの作用を効果的に働かせることができる。酸基又はエステル基のどちらかが欠けると、ワックスのトナー粒子中での分散径が不均一になり、ワックスの作用が十分に働かない場合がある。

【0041】更に、本発明のトナーのGPCにより測定される高分子量の成分は定着部材との離型性が高く、且つ本発明においては高分子量成分と低分子量成分の優れた相溶性をトナーに付与するという本発明で使用するワックスの作用により高分子量成分がトナー粒子中に均一に分散されるため、トナーの定着部材に対する離型効果を更に向上させる効果をもたらすのである。

【0042】また、本発明で使用する炭化水素系ワックスは離型作用、また、適度にトナー粒子中で微分散された場合の可塑作用に優れるとともに、本発明においては、ワックスの主鎖が炭素の結合（すなわち、メチレン基の長鎖）を有することで酸基、水酸基、エステル基の各置換基がトナー粒子中で機能しやすくなり、効果的に定着性と耐オフセット性を向上させることができる。ワックスの主鎖中に他の元素が含まれている場合、例えば、ポリグリセリンのように酸素が含まれたエーテル結合が存在すると、ワックスの持つ作用効果が小さくなり、更には本発明の特徴とする各置換基の機能が妨げられ、好ましい定着性と耐オフセット性を得ることができない。

【0043】本発明におけるワックスは、脂肪族炭化水素系ワックスから該ワックスのホウ酸エステルを生成し、該ワックスのホウ酸エステルを加水分解して水酸基

を有するワックスを生成することが好ましい。脂肪族炭化水素系ワックスから水酸基を有するワックスを生成する一連の工程をアルコール転化と称する。アルコール転化の工程を利用して所望の特性を有するワックスを得ることが、ワックスの酸基、水酸基、エステル基の転化率をコントロールしやすいという点で好ましい。

【0044】脂肪族炭化水素系ワックスとしては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される数平均分子量（ M_n ）がポリエチレン換算で100～3000、好ましくは200～2000、より好ましくは250～1000の範囲にある飽和または不飽和の脂肪族炭化水素が好ましく用いられる。

【0045】本発明においてワックスの分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により次の条件で測定される。

【0046】（GPC測定条件）

装置：HLC-8121GPC/HT（東ソー社製）

カラム：TSKGel GMHHR-H HT 7.8 cmI. D×30 cm2連（東ソー社製）

検出器：高温用RI

温度：135℃

溶媒：o-ジクロロベンゼン（0.05%アイオノール添加）

流速：1.0 ml/min

試料：0.1%の試料を0.4 ml注入

【0047】以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算をすることによって算出される。

【0048】脂肪族炭化水素ワックスとしては、例えば、（A）エチレン重合法または石油系炭化水素の熱分解によるオレフィン化法で得られる二重結合を1個以上有する高級脂肪族不飽和炭化水素、（B）石油留分から得られるn-パラフィン混合物、（C）エチレン重合法により得られるポリエチレンワックス、（D）フィッシュアトロプシユ合成法により得られる高級脂肪族炭化水素の1種または2種以上、などが好ましく用いられる。

【0049】本発明におけるワックスの製造例としては、例えば、脂肪族炭化水素系ワックスを、好ましくはホウ酸および無水ホウ酸の存在下で、分子状酸素含有ガスで液相酸化することにより得られる。得られたワックスは、さらにプレス発汗法による精製、溶剤を使用した精製、水添処理、硫酸での洗浄後に活性白土による処理をおこなってもよい。触媒としてはホウ酸と無水ホウ酸の混合物を使用することができる。ホウ酸と無水ホウ酸との混合比（ホウ酸/無水ホウ酸）はモル比で1～2、好ましくは1.2～1.7の範囲が好ましい。無水ホウ酸の割合が前記範囲より少ないと、ホウ酸の過剰分が凝集現象を引き起し好ましくない。また無水ホウ酸の割合

が前記範囲より多いと、反応後無水ホウ酸に由来する粉末物質が回収され、また過剰の無水ホウ酸は反応に寄与せず経済的な面からも好ましくない。

【0050】使用されるホウ酸と無水ホウ酸の添加量は、その混合物をホウ酸量に換算して、原料の脂肪族炭化水素1モルに対して0.001～10モル、とくに0.1～1モルが好ましい。

【0051】ホウ酸/ホウ酸無水物以外に、メタホウ酸及びピロホウ酸も使用可能である。また、アルコールとエステルを形成するものとしてホウ素の酸素酸、リンの酸素酸、及びイオウの酸素酸が挙げられる。具体的には、ホウ酸、硝酸、リン酸又は硫酸が挙げられる。

【0052】反応系に吹き込む分子状酸素含有ガスとしては酸素、空気、またはそれらを不活性ガスで希釈した広範囲ものが使用可能である。ガスは酸素濃度が1～30体積%であるのが好ましく、より好ましくは3～20体積%である。

【0053】液相酸化反応は通常溶媒を使用せず、原料の脂肪族炭化水素の溶融状態で行なわれる。反応温度は120～280℃、好ましくは150～250℃である。反応時間は1～15時間が好ましい。

【0054】ホウ酸と無水ホウ酸は予め混合して、反応系に添加するのが好ましい。ホウ酸のみを単独で添加すると、ホウ酸の脱水反応などが起り好ましくない。またホウ酸と無水ホウ酸の混合触媒の添加温度は100～180℃がよく、好ましくは110～160℃であり、100℃より低い場合には系内に残存する水分などに起因して、無水ホウ酸の触媒能が低下するので好ましくない。

【0055】反応終了後反応混合物に水を加え、生成したワックスのホウ酸エステルを加水分解・精製して、所望の官能基を有するワックスが得られる。

【0056】本発明において、ワックスの酸価、水酸基価、エステル価、ケン化価は以下の方法により求める。基本操作はJIS K 0070に準じる。

【0057】酸価の測定

・装置及び器具

三角フラスコ(300ml)

ビュレット(25ml)

水浴又は熱板

・試薬

0.1kmol/m³塩酸

0.1kmol/m³水酸化カリウムエタノール溶液
(標定は、0.1kmol/m³塩酸25mlを全ピペットを用いて三角フラスコに取り、フェノールフタレイン溶液を加え、0.1kmol/m³水酸化カリウムエタノール溶液で滴定し、中和に要した量からファクターを求める。)

フェノールフタレイン溶液

溶剤(ジエチルエーテルとエタノール(99.5)を体

積比で1:1又は2:1で混合したもの。これらは、使用直前にフェノールフタレイン溶液を指示薬として数滴加え、0.1kmol/m³水酸化カリウムエタノール溶液で中和する。)

・測定法

(a) ワックス1～20gを三角フラスコに精秤する。

(b) 溶剤100ml及び指示薬としてフェノールフタレイン溶液を数滴加え、水浴上でワックスが完全に溶けるまで十分に振り混ぜる。

(c) 0.1kmol/m³水酸化カリウムエタノール溶液で滴定し、指示薬の薄い紅色が30秒間続いたときを終点とする。

・計算

$$A = 5.611 \times B \times f / S$$

ただし、A:酸価(mg KOH/g)

B:滴定に用いた0.1kmol/m³水酸化カリウムエタノール溶液の量(ml)

f:0.1kmol/m³水酸化カリウムエタノール溶液のファクター

S:ワックスの質量(g)

5.611:水酸化カリウムの式量56.11×1/10

【0058】水酸基価の測定

・装置及び器具

メスシリンダー(100ml)

全量ピペット(5ml)

平底フラスコ(200ml)

グリセリン浴

・試薬

アセチル化試薬(無水酢酸25gを全量フラスコ100mlに取り、ピリジンを加えて全量を100mlにし、十分に振り混ぜる。)

フェノールフタレイン溶液

0.5kmol/m³水酸化カリウムエタノール溶液

・測定法

(a) ワックスを0.5～6.0g平底フラスコに精秤し、これにアセチル化試薬5mlを全量ピペットを用いて加える。

(b) フラスコの口に小さな漏斗を置き、温度95～100℃のグリセリン浴中に底部約1cmを浸して加熱する。フラスコの首がグリセリン浴の熱を受けて温度が上がるのを防ぐために、中に丸い穴をあけた厚紙の円板をフラスコの首の付け根にかぶせる。

(c) 1時間後フラスコをグリセリン浴から取り出し、放冷後漏斗から水1mlを加えて振り動かして無水酢酸を分解する。

(d) 更に、分解を完全にするため、再びフラスコをグリセリン浴中で10分間加熱し、放冷後エタノール(95)5mlで漏斗及びフラスコの壁を洗う。

(e) フェノールフタレイン溶液数滴を指示薬として加

え、 0.5 kmol/m^3 水酸化カリウムエタノール溶液で滴定し、指示薬の薄い紅色が約30秒間続いたときを終点とする。

(f) 空試験は、ワックスを入れないで(a)～(e)を行う。

(g) 試料が溶解しにくい場合は、少量のピリジンを追加するか、キシレン又はトルエンを加えて溶解する。

・計算

$$A = [(B - C) \times 28.05 \times f] / S + D$$

ただし、A：水酸基価 (mg KOH/g)

B：空試験に用いた 0.5 kmol/m^3 水酸化カリウムエタノール溶液の量 (ml)

C：滴定に用いた 0.5 kmol/m^3 水酸化カリウムエタノール溶液の量 (ml)

f： 0.5 kmol/m^3 水酸化カリウムエタノール溶液のファクター

S：ワックスの質量 (g)

D：酸価

28.05：水酸化カリウムの式量 $56.11 \times 1/2$

【0059】エステル価の測定

次の式によって算出する。

【0060】(エステル価) = (ケン化価) - (酸価)

【0061】ケン化価の測定

・装置及び器具

三角フラスコ (200～300ml)

空気冷却器 (外径6～8mm、長さ100cmのガラス管又は環流冷却器で、いずれも三角フラスコの口にすりあわせ接続できるもの)

水浴、砂浴又は熱板 (約80℃の温度に調節できるもの)

ビュレット (50ml)

全量ピペット (25ml)

・試薬

0.5 kmol/m^3 塩酸

0.5 kmol/m^3 水酸化カリウムエタノール溶液
フェノールフタレイン溶液

・測定法

(a) ワックス1.5～3.0gを三角フラスコに1mgの析まで精秤する。

(b) 0.5 kmol/m^3 水酸化カリウムエタノール溶液25mlを全量ピペットを用いて加える。

(c) 三角フラスコに空気冷却器を取り付け、ときどき内容物を振り混ぜながら30分間水浴、砂浴又は熱板上で穏やかに加熱して反応させる。加熱するとき、環流するエタノールの環が空気冷却器の上端に達しないように加熱温度を調節する。

(d) 反応が終わった後、直ちに冷却し、内容物が寒天

温度曲線：昇温I (20℃～180℃、昇温速度10℃/min)

降温I (180℃～10℃、降温速度10℃/min)

昇温II (10℃～180℃、昇温速度10℃/min)

状に固まらないうちに空気冷却器の上から少量の水、又はキシレン：エタノール＝1：3混合溶液を吹き付けてその内壁を洗浄した後、空気冷却器を外す。

(e) 指示薬としてフェノールフタレイン溶液1mlを加えて、 0.5 kmol/m^3 塩酸で滴定し、指示薬の薄い紅色が約1分間現れなくなったときを終点とする。

(f) 空試験は、ワックスを入れないで(a)～(e)を行う。

(g) 試料が溶解しにくい場合は、予めキシレン、又はキシレン－エタノール混合溶媒を用いて溶解する。

・計算

$$A = [(B - C) \times 28.05 \times f] / S$$

ただし、A：ケン化価 (mg KOH/g)

B：空試験に用いた 0.5 kmol/m^3 塩酸の量 (ml)

C：滴定に用いた 0.5 kmol/m^3 塩酸の量 (ml)

f： 0.5 kmol/m^3 塩酸のファクター

S：ワックスの質量 (g)

28.05：水酸化カリウムの式量 $56.11 \times 1/2$

【0062】本発明においてトナーに含有されているワックスの酸価、水酸基価、エステル価、ケン化価を測定する場合には、ワックスをトナーから分取した後、上記測定方法に準じて測定を行っても良い。

【0063】また、本発明におけるワックスは、融点が65～130℃、好ましくは70～125℃、更に好ましくは75～120℃であることが好ましい。融点が上記範囲であるワックスをトナーに用いることにより、ワックスがトナーを可塑化させる効果を更に向上させることができ、トナーの定着性を高めることができる。また、ワックスの融点が上記範囲内であることで、定着部材が過度に加熱された場合にワックスがトナーから染み出し易くなり、トナーの耐高温オフセット性を高めることができる。ワックスの融点が65℃未満だと、トナーの耐ブロッキング性が低下する場合がある。融点が130℃を超えると、トナーの定着性能に悪影響を与える場合がある。

【0064】本発明において、ワックスの融点は示差熱分析測定装置 (DSC測定装置)、DSC-7 (パーキンエルマー社製) を用い、下記の条件にて測定することができる。

【0065】ワックスの融点の測定方法

ASTM D3418に準拠して測定する。

試料：0.5～2mg、好ましくは1mg

測定法：試料をアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用いる。

上記温度曲線において昇温 I I で測定される吸熱ピーク温度を融点とする。

【0066】また、本発明におけるワックスは、25℃における針入度が15以下（好ましくは12以下、より好ましくは10以下）であることが、トナーの帯電性能を高め、高温高湿環境下においてもより高い現像性を得るために好ましい。ワックスの25℃における針入度が15よりも大きいと、トナーの耐ブロッキング性が低下する場合がある。本発明において、ワックスの針入度は J I S K-2235-5、4により求められる。

【0067】本発明におけるワックスのトナーへの好ましい添加量としては、結着樹脂100質量部に対して0.2~20質量部、好ましくは0.5~15質量部、より好ましくは1~15質量部の範囲で用いられる。

【0068】また、本発明におけるワックスは、120℃における粘度が500mPa・s以下、好ましくは200mPa・s以下、より好ましくは100mPa・s以下であることが、トナーの溶融粘度を下げ、良好な定着性を達成するという点で好ましい。120℃における粘度が500mPa・sを超えると、トナーの定着性が不十分になる場合がある。本発明において、ワックスの粘度は J I S K-6862-7、2により求められる。

【0069】また、本発明におけるワックスは、軟化点が65~140℃、好ましくは70~130℃、より好ましくは75~120℃であることが、トナーの良好な定着性、耐オフセット性、耐ブロッキング性を得るという点で好ましい。ワックスの軟化点が65℃よりも低いと、トナーの耐ブロッキング性や耐オフセット性が低下する場合がある。ワックスの軟化点が140℃を超えると、トナーの定着性が不十分になる場合がある。本発明において、ワックスの軟化点は J I S K-2207-6、4により求められる。

【0070】本発明におけるワックスは、従来技術の説明において述べたものを始めとして、従来よりトナーに一般に用いられる公知のワックスと組み合わせて使用してもよい。例えば、パラフィンワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体、フィッシュアトロブッシュワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス及びその誘導体などである。誘導体としては酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合体、グラフト変性物が挙げられる。

【0071】これらの任意のワックスは、結着樹脂100質量部に対して0.2~20質量部、好ましくは0.5~15質量部、より好ましくは1~15質量部の範囲で用いられる。

【0072】本発明に使用される結着樹脂の種類としては、スチレン系樹脂、スチレン系共重合樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオール樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、フェ

ノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂又は石油系樹脂が挙げられる。

【0073】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、ビニルトルエンの如きスチレン誘導体；アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル；メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチルの如きメタクリル酸エステル；マレイン酸；マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルの如き二重結合を有するジカルボン酸エステル；アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ブタジエン；塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルの如きビニルエステル；エチレン、プロピレン、ブチレンの如きエチレン系オレフィン；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンの如きビニルケトン；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテルが挙げられる。これらのビニル系単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

【0074】また、本発明のトナーは、酸価が0.5~100mg KOH/gであることが好ましく、更には0.5~50mg KOH/g、特に1.0~40mg KOH/gであることが好ましい。トナーの酸価が上記範囲にあることで、本発明のワックスの分散性がより向上し、より良好な現像性と長期の現像安定性が達成される。

【0075】トナーが上記酸価を有する手段として、結着樹脂が酸価を有していてもよい。この場合、結着樹脂の酸価は1~100mg KOH/gであることが好ましく、1~70mg KOH/gであることが更に好ましく、更には1~50mg KOH/gであることが好ましく、特に2~40mg KOH/gであることが好ましい。

【0076】本発明において、トナー、結着樹脂の酸価は以下の方法により求める。

【0077】酸価の測定

基本操作は J I S K-0070 に準ずる。

- 1) トナー又は結着樹脂の粉碎品0.5~2.0(g)を精秤し、トナー又は結着樹脂の重さW(g)とする。
- 2) 300(ml)のビーカーに試料を入れ、トルエン/エタノール(4/1)の混合液150(ml)を加え溶解する。
- 3) 0.1規定のKOHのメタノール溶液を用いて、電位差滴定装置を用いて滴定する（例えば、京都電子株式

会社製の電位差滴定装置AT-400 (winwork station) とABP-410電動ビュレットを用いての自動滴定が利用できる。)

4) この時のKOH溶液の使用量S (ml) とし、同時にブランクを測定しこの時のKOH溶液の使用量をB (ml) とする。

5) 次式により酸価を計算する。fはKOHのファクターである。

$$\text{【0078】 酸価 (mg KOH/g) = ((S-B) \times f \times 5.61) / W}$$

【0079】 結着樹脂の酸価を調整するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸、ビニル酢酸、イソクロトン酸、アングリカ酸などのアクリル酸及びその α -或いは β -アルキル誘導体；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、アルケニルコハク酸、イタコン酸、メサコン酸、ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸などの不飽和ジカルボン酸及びそのモノエステル誘導体又は無水物などが挙げられる。このようなモノマーを単独、或いは混合して他のモノマーと共重合させることにより所望の重合体を作ることができる。この中でも、特に不飽和ジカルボン酸のモノエステル誘導体を用いることが酸価値をコントロールする上で好ましい。

【0080】 より具体的には、例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸モノアリル、マレイン酸モノフェニル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸モノフェニルのような α 、 β -不飽和ジカルボン酸のモノエステル類；n-ブテニルコハク酸モノブチル、n-オクテニルコハク酸モノメチル、n-ブテニルマロン酸モノエチル、n-ドデセニルグルタル酸モノメチル、n-ブテニルアジピン酸モノブチルのようなアルケニルジカルボン酸のモノエステル類が挙げられる。

【0081】 以上のようなカルボキシル基含有モノマーは、結着樹脂を生成するための全モノマー100質量部に対し0.1~20質量部、好ましくは0.2~15質量部添加すればよい。

【0082】 上記のようなジカルボン酸のモノエステルモノマーが選択される理由としては、水系媒体の懸濁液に対して溶解度が低く、一方、有機溶媒や他のモノマーへの溶解度の高いエステルの形で用いるのが好ましいからである。

【0083】 本発明で使用する結着樹脂又は樹脂組成物は、保存性の観点から、ガラス転移温度(T_g)が45~80℃、好ましくは50~70℃である。T_gが45℃より低いと高温雰囲気下でのトナーの劣化や定着時でのオフセットの原因となりやすい。また、T_gが80℃を超えると、定着性が低下する傾向にある。

【0084】 本発明の結着樹脂の重合法としては、溶液

重合法、乳化重合法や懸濁重合法が挙げられる。

【0085】 このうち、乳化重合法は、水にほとんど不溶の単量体(モノマー)を乳化剤で小さい粒子として水相中に分散させ、水溶性の重合開始剤を用いて重合を行う方法である。この方法では反応熱の調節が容易であり、重合の行われる相(重合体と単量体からなる油相)と水相とが別であるから停止反応速度が小さく、その結果重合速度が大きく、高重合度のものが得られる。更に、重合プロセスが比較的簡単であること、及び重合生成物が微細粒子であるために、トナーの製造において、着色剤及び荷電制御剤その他の添加物との混合が容易であること等の理由から、トナー用バインダー樹脂の製造方法として有利な点がある。

【0086】 しかし、添加した乳化剤のため生成重合体が不純になり易く、重合体を取り出すには塩析などの操作が必要で、この不便を避けるためには懸濁重合が好都合である。

【0087】 懸濁重合においては、水系溶媒100質量部に対して、モノマー100質量部以下(好ましくは10~90質量部)で行うのが良い。使用可能な分散剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分ケン化物、リン酸カルシウム等が用いられ、一般に水系溶媒100質量部に対して0.05~1質量部で用いられる。重合温度は50~95℃が適当であるが、使用する開始剤、目的とするポリマーによって適宜選択される。

【0088】 本発明に用いられる結着樹脂は、以下に例示する様な多官能性重合開始剤単独あるいは単官能性重合開始剤と併用して生成することが好ましい。

【0089】 多官能構造を有する多官能性重合開始剤の具体例としては、1, 1-ジ- ϵ -ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 3-ビス-(ϵ -ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-(ϵ -ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-(ϵ -ブチルパーオキシ)ヘキサン、トリス-(ϵ -ブチルパーオキシ)トリアジン、1, 1-ジ- ϵ -ブチルパーオキシシクロヘキサン、2, 2-ジ- ϵ -ブチルパーオキシブタン、4, 4-ジ- ϵ -ブチルパーオキシバレリクアシッド-n-ブチルエステル、ジ- ϵ -ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ- ϵ -ブチルパーオキシアゼレート、ジ- ϵ -ブチルパーオキシトリメチルアジペート、2, 2-ビス-(4, 4-ジ- ϵ -ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2- ϵ -ブチルパーオキシオクタン及び各種ポリマーオキサイドの1分子内に2つ以上のパーオキシサイド基の如き重合開始機能を有する官能基を有する多官能性重合開始剤；及びジアリルパーオキシジカーボネート、 ϵ -ブチルパーオキシマレイン酸、 ϵ -ブチルパーオキシアリルカーボネート及び ϵ -ブチルパーオキシイソプロピルフマレー

ト等の1分子内に、パーオキサイド基の如き重合開始機能を有する官能基と重合性不飽和基の両方を有する多官能性重合開始剤から選択される。

【0090】これらの内、より好ましいものは、1, 1-ジ- ϵ -ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ジ- ϵ -ブチルパーオキシシクロヘキサン、ジ- ϵ -ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ- ϵ -ブチルパーオキシアゼレート、2, 2-ビス-(4, 4-ジ- ϵ -ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、及び ϵ -ブチルパーオキシアリルカーボネートである。

【0091】これらの多官能性重合開始剤は、トナー用バインダーとして要求される種々の性能を満足する為には、単官能性重合開始剤と併用されることが好ましい。特に該多官能性重合開始剤の半減期10時間を得る為の分解温度よりも低い半減期10時間を有する重合開始剤と併用することが好ましい。

【0092】具体的には、ベンゾイルパーオキシド、1, 1-ジ(ϵ -ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、 n -ブチル-4, 4-ジ(ϵ -ブチルパーオキシ)バレレート、ジクミルパーオキシド、 α , α' -ビス(ϵ -ブチルパーオキシジイソプロピル)ベンゼン、 ϵ -ブチルパーオキシクメン、ジ- ϵ -ブチルパーオキシドの如き有機過酸化化合物；アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾアミノアゾベンゼン等のアゾおよびジアゾ化合物が挙げられる。

【0093】これらの単官能性重合開始剤は、前記多官能性重合開始剤と同時にモノマー中に添加しても良いが、該多官能性重合開始剤の効率を適正に保つ為には、重合工程において該多官能性重合開始剤の示す半減期を経過した後に添加するのが好ましい。

【0094】これらの重合開始剤は、効率の点からモノマー100質量部に対し0.05~2質量部で用いるのが好ましい。

【0095】結着樹脂は架橋性モノマーで架橋されていることも好ましい。

【0096】架橋性モノマーとしては主として2個以上の重合可能な二重結合を有するモノマーが用いられる。具体例としては、芳香族ジビニル化合物（例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等）；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類（例えば、エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたもの）；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類（例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコー

ルジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたもの）；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類（例えば、ポリオキシエチレン(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、及び、以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたもの）；更には、ポリエステル型ジアクリレート化合物類（例えば、商品名MANDA（日本化薬））が挙げられる。多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、及び以上の化合物のジアクリレートをメタアクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート；等が挙げられる。

【0097】これらの架橋剤は、他のモノマー成分100質量部に対して、0.00001~1質量部、好ましくは0.001~0.05質量部の範囲で用いることが好ましい。

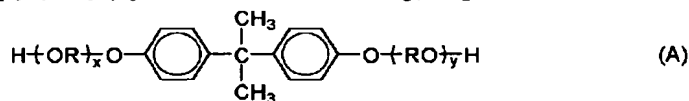
【0098】これらの架橋性モノマーのうち、トナーの定着性、耐オフセット性の点から好適に用いられるものとして、芳香族ジビニル化合物（特にジビニルベンゼン）、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物が挙げられる。

【0099】その他の合成方法としては、塊状重合方法や溶液重合方法を用いることができる。しかし、塊状重合方法では、高温で重合させて停止反応速度を速めることで、低分子量の重合体を得ることができるが、反応をコントロールしにくい問題点がある。その点、溶液重合方法は、溶媒によるラジカルの連鎖移動の差を利用して、また、開始剤量や反応温度を調整することで、所望の分子量の重合体を温和な条件で容易に得ることができるので好ましい。特に、重合開始剤使用量を最小限に抑え、重合開始剤が残留することによる影響を極力抑えるという点で、加圧条件下での溶液重合方法も好ましい。

【0100】結着樹脂組成物を製造する方法として、溶液重合法により高分子量重合体と低分子量重合体を別々に合成した後にこれらを溶液状態で混合し、次いで脱溶剤する溶液ブレンド法、また、押出機等により熔融混練するドライブレンド法、溶液重合法等により得られた低分子量重合体を溶解した高分子量重合体を構成するモノマーに溶解し、懸濁重合を行い、洗浄・乾燥し、樹脂組成物を得る二段階重合法等が挙げられる。但し、ドライブレンド法では、均一な分散・相溶の点で改善すべき点

がある。二段階重合法だと均一な分散性等に利点が多いが、低分子量分を高分子量分以上に増量することができ、分子量の大きい高分子量重合体の合成ができ、不必要な低分子量重合体が副生成するという問題が少ないことから、溶液ブレンド法が最も好適である。また、低分子量重合体成分に所定の酸価を導入する方法としては、水系媒体を使用するの重合法に比べて酸価の設定が容易である溶液重合が好ましい。

【0101】本発明で、結着樹脂として用いられるポリエステル樹脂の組成の例を以下に示す。



(式中、Rはエチレンまたはプロピレン基であり、x及びyはそれぞれ0以上の整数であり、かつ、x+yの平均値は0~10である。)



(式中、R'は $-\text{CH}_2\text{CH}_3-$ 又は $-\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 又は $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ を示し、

x'及びy'は、0以上の整数であり、かつ、x+yの平均値は0~10である。)

が挙げられる。

【0105】2価の酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸の如きベンゼンジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物、又は低級アルキルエステル；n-ドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸の如きアルケニルコハク酸もしくはアルキルコハク酸、又はその無水物、又は低級アルキルエステル；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸又はその無水物、又は低級アルキルエステル；等のジカルボン酸類及びその誘導体が挙げられる。

【0106】また、架橋成分として働く3価以上のアルコール成分と3価以上の酸成分を併用することが好ましい。

【0107】3価以上の多価アルコール成分としては、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペントントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン等が挙げられる。

【0108】また、本発明における三価以上の多価カルボン酸成分としては、トリメリット酸、ピロメリット

【0102】2価のアルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ジエレングリコール、トリエレングリコール、1, 5-ペントジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、水素化ビスフェノールA、また式(A)で表わされるビスフェノール及びその誘導体；

【0103】

【化5】

式(B)で示されるジオール類；

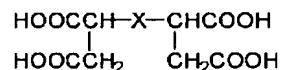
【0104】

【化6】

酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-シカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、エンポール三量体酸、及びこれらの無水物、低級アルキルエステル；次式

【0109】

【化7】



(式中、Xは炭素数3以上の側鎖を1個以上有する炭素数5~30のアルキレン基又はアルケニレン基である。)で表わされるテトラカルボン酸、及びこれらの無水物、又は低級アルキルエステルの如き多価カルボン酸類及びその誘導体が挙げられる。

【0110】アルコール成分としては40~60mol%、好ましくは45~55mol%、酸成分としては60~40mol%、好ましくは55~45mol%であることが好ましい。

【0111】また三価以上の多価の成分は、全成分中の5~60mol%であることが好ましい。該ポリエステル樹脂も通常一般に知られている縮重合によって得られ

る。

【0112】本発明のトナーには、荷電制御剤を含有させることが好ましい。

【0113】トナーを負荷電性に制御するものとして下記化合物が挙げられる。

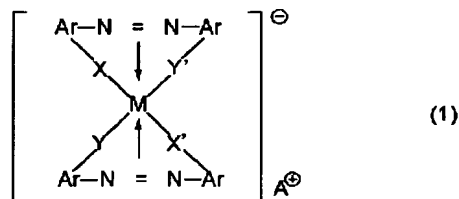
【0114】例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボ

ン酸系の金属錯体がある。他には、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノールの如きフェノール誘導体類などがある。

【0115】中でも、下記一般式(1)で表わされるアゾ系金属錯体が好ましい。

【0116】

【化8】



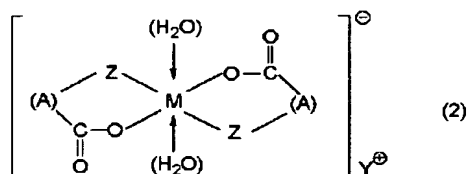
[式中、Mは配位中心金属を表わし、Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Mn又はFeがあげられる。Arはアリール基であり、フェニル基又はナフチル基があげられ、置換基を有してもよい。この場合の置換基としては、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシ基、アニリド基、炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～18のアルコキシ基が挙げられる。X, X', Y及びY'は-O-, -CO-, -NH-又は-NR- (Rは炭素数1～4のアルキル基)である。A[⊕]はカウンターイオンを示し、水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム又は脂肪族アンモニウム或いはそれらの混合イオンを示す。]

【0117】特に中心金属としてはFe又はCrが好ましく、置換基としてはハロゲン、アルキル基又はアニリド基が好ましく、カウンターイオンとしては水素、アルカリ金属、アンモニウム又は脂肪族アンモニウムが好ましい。またカウンターイオンの異なる錯塩の混合物も好ましく用いられる。

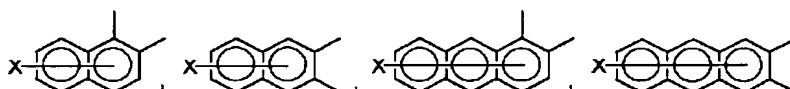
【0118】あるいは次の一般式(2)に示した塩基性有機酸金属錯体も負帯電性を与える荷電制御剤として好ましい。

【0119】

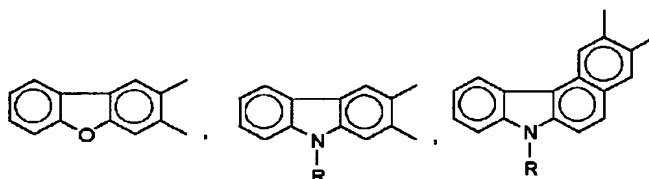
【化9】



[式中、Mは配位中心金属を表わし、Cr, Co, Ni, Mn, Fe, Zn, Al, Si又はBが挙げられる。Aは (アルキル基などの置換基を有していてもよい),



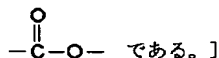
(Xは、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基又はアルキル基を示す) および



(Rは、水素原子、C₁～C₁₈のアルキル又はC₂～C₁₈アルケニル基を示す)

を表わす。

Y⁺はカウンターイオンを示し、水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム又は脂肪族アンモニウム或いはそれらの混合イオンを示す。Zは—O—あるいは



【0120】特に中心金属としてはFe, Cr, Si, Zn又はAlが好ましく、置換基としてはアルキル基、アニリド基、アリール基、ハロゲンが好ましく、カウンターイオンは水素、アンモニウム、脂肪族アンモニウムが好ましい。

【0121】トナーを正荷電性に制御するものとして下記の化合物がある。

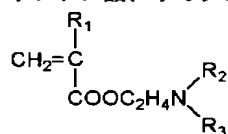
【0122】ニグロシン及び脂肪酸金属塩による変成物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシー-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートの如き四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩の如きオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料、(レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステン

モリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など)；高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジシクロヘキシルスズオキシドなどのジオルガノスズオキシド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートの如きジオルガノスズボレート；グアニジン化合物、イミダゾール化合物。これらを単独で或いは2種類以上組合せて用いることができる。これらの中でも、トリフェニルメタン化合物、カウンターイオンがハロゲンでない四級アンモニウム塩が好ましく用いられる。また一般式

(3)

【0123】

【化10】



(3)

[式中、R₁はH又はCH₃を示し、

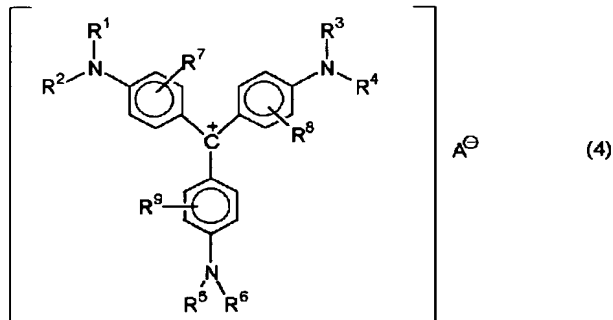
R₂及びR₃は置換または未置換のアルキル基(好ましくは、C₁～C₄)を示す。]

【0124】で表わされるモノマーの単重合体：前述したスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステ

ルの如き重合性モノマーとの共重合体を正荷電性制御剤として用いることができる。この場合これらの荷電制御

剤は、結着樹脂（の全部または一部）としての作用をも有する。

【0125】特に下記一般式（4）で表わされる化合物



〔式中、 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 及び R^6 は、各々互いに同一でも異なってもよい水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基または、置換もしくは未置換のアリール基を表わし、 R^7, R^8 及び R^9 は、各々互いに同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基を表わし、 A^\ominus は、硫酸イオン、硝酸イオン、ほう酸イオン、リン酸イオン、水酸イオン、有機硫酸イオン、有機スルホン酸イオン、有機りん酸イオン、カルボン酸イオン、有機ほう酸イオン又はテトラフルオロボレートから選択される陰イオンを示す。〕

【0127】電荷制御剤をトナーに含有させる方法としては、トナー粒子内部に添加する方法とトナー粒子の外部に外添する方法がある。これらの電荷制御剤の使用量としては、結着樹脂の種類、他の添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくは結着樹脂100質量部に対して0.1～10質量部、より好ましくは0.1～5質量部の範囲で用いられる。

【0128】本発明のトナーは磁性材料をトナー粒子中に含有させ磁性トナーとして使用しうる。この場合、磁性材料は着色剤の役割をかねることもできる。磁性トナーに使用される磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトの如き酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属との合金及びその混合物が挙げられる。

【0129】これらの磁性体は個数平均粒径が0.05～1.0 μm が好ましく、更には0.1～0.5 μm のものが好ましい。磁性体はBET比表面積が2～40 m^2/g （より好ましくは4～20 m^2/g ）のものが好ましく用いられる。形状には特に制限はなく、任意の形状のものが用いられる。磁気特性としては、磁場795.8 kA/m で飽和磁化が10～200 Am^2/kg （より好ましくは70～100 Am^2/kg ）、残留磁化が1～100 Am^2/kg （より好ましくは2～20 Am^2/kg ）、抗磁力が1～30 kA/m （より好ましくは2～15 kA/m ）であるものが好ましく用いられる。これらの磁性体は結着樹脂100質量部に対し、

が本発明の正電制御剤として好ましい。

【0126】

【化11】

20～200質量部で用いられる。好ましくは40～150質量部で用いられる。

【0130】個数平均径は、透過電子顕微鏡等により拡大撮影した写真をデジタイザー等で測定することにより求めることができる。磁性体の磁気特性は、「振動試料型磁力計VSM-3S-15」（東英工業社製）を用いて外部磁場795.8 kA/m の下で測定することができる。比表面積は、BET法に従って、比表面積測定装置オートソープ1（湯浅アイオニクス社製）を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて比表面積を算出することができる。

【0131】本発明のトナーに使用し得るその他の着色剤としては、任意の適当な顔料又は染料が挙げられる。顔料としてカーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、ベンガラ、フタロシアニンブルー、インダンスレンブルー等が挙げられる。これらは定着画像の光学濃度を維持するのに必要十分な量が用いられ、結着樹脂100質量部に対し0.1～20質量部、好ましくは0.2～10質量部の添加量が良い。染料としては、アゾ系染料、アントラキノン染料、キサンテン系染料、メチン系染料等が挙げられる。染料は結着樹脂100質量部に対し、0.1～20質量部、好ましくは0.3～10質量部の添加量が良い。

【0132】本発明のトナーには、無機微粉体または疎水性無機微粉体が外添されることが好ましい。例えば、シリカ微粉末、酸化チタン微粉末又はそれらの疎水化合物が挙げられる。それらは、単独あるいは併用して用いることが好ましい。

【0133】シリカ微粉体としては、ケイ素ハロゲン化

合物の蒸気相酸化により生成された乾式法またはヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び、水ガラス等から製造される湿式シリカの両方が挙げられる。表面及び内部にあるシラノール基が少なく、製造残渣のない乾式シリカの方が好ましい。

【0134】さらにシリカ微粉体は疎水化処理されているものが好ましい。疎水化処理するには、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物で化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された乾式シリカ微粉体をシラン化合物で処理した後、あるいはシラン化合物で処理すると同時にシリコンオイルの如き有機ケイ素化合物で処理する方法が挙げられる。

【0135】疎水化処理に使用されるシラン化合物としては、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、 α -クロルエチルトリクロルシラン、 β -クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシランメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンが挙げられる。

【0136】有機ケイ素化合物としては、シリコンオイルが挙げられる。好ましいシリコンオイルとしては、25℃における粘度がおよそ30～1,000mm²/sのものが用いられる。例えばジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、 α -メチルステレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイルが好ましい。

【0137】シリコンオイル処理の方法は、シラン化合物で処理されたシリカ微粉体とシリコンオイルとをヘンシェルミキサーの如き混合機を用いて直接混合しても良いし、ベースとなるシリカヘシリコンオイルを噴射する方法によっても良い。あるいは適当な溶剤にシリコンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、ベースのシリカ微粉体とを混合し、溶剤を除去して作製しても良い。

【0138】シリカ微粉体の好ましい疎水化処理として、ジメチルジクロロシランで処理し、次いでヘキサメチルジシラザンで処理し、次いでシリコンオイルで処理することにより調製する方法が挙げられる。

【0139】上記のようにシリカ微粉体を2個以上のシ

ラン化合物で処理し、後にオイル処理することが疎水化度を効果的に上げることができ、好ましい。

【0140】上記シリカ微粉体における疎水化処理、更には、オイル処理を酸化チタン微粉体に施したのも、シリカ系同様に好ましい。

【0141】本発明のトナーには、必要に応じてシリカ微粉体又は酸化チタン微粉体以外の添加剤を外添してもよい。

【0142】例えば帯電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーキング防止剤、熱ロール定着時の離型剤、滑剤、研磨剤の働きをする樹脂微粒子や無機微粒子である。

【0143】樹脂微粒子としては、その平均粒径が0.03～1.0 μ mのものが好ましい。その樹脂を構成する重合性単量体としては、スチレン；*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-エチルスチレン誘導体；アクリル酸；メタクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きメタクリル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等の単量体が挙げられる。

【0144】重合法としては、懸濁重合、乳化重合、ソープフリー重合が挙げられる。より好ましくは、ソープフリー重合によって得られる粒子が良い。

【0145】その他の微粒子としては、弗素樹脂、ステアリン酸亜鉛、ポリ弗化ビニリデンの如き滑剤（中でもポリ弗化ビニリデンが好ましい）；酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウムの如き研磨剤（中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい）；酸化チタン、酸化アルミニウムの如き流動性付与剤（中でも特に疎水性のものが好ましい）；ケーキング防止剤；カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズの如き導電性付与剤が挙げられる。さらに、トナーと逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いても良い。

【0146】トナーと混合される樹脂微粒子または無機微粉体または疎水性無機微粉体は、トナー100質量部に対して0.1～5質量部（好ましくは0.1～3質量部）使用するのが良い。

【0147】本発明のトナーは、好ましくは重量平均粒径を2.5～10 μ mとした場合に十分な効果が発揮され、好ましい。

【0148】トナーの重量平均粒径及び粒度分布はコールターカウンター法を用いて行うが、例えばコールターマルチサイザー（コールター社製）を用いることが可能である。電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。例えばISOTON R-II（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を0.1～5ml加え、更に測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、前記測定装置によりアパーチャーとして100 μ mアパーチャーを用いて、2.00 μ m以上のトナー粒子の体積・個数を測定して体積分布と個数分布とを算出する。それから本発明に係る体積分布から求めた重量基準の重量平均粒径（D4）を算出する。チャンネルとしては、

2.00～2.52 μ m未満；2.52～3.17 μ m未満；3.17～4.00 μ m未満；4.00～5.04 μ m未満；5.04～6.35 μ m未満；6.35～8.00 μ m未満；8.00～10.08 μ m未満；10.08～12.70 μ m未満；12.70～16.00 μ m未満；16.00～20.20 μ m未満；20.20～25.40 μ m未満；25.40～32.00 μ m未満；32.00～40.30 μ m未満の13チャンネルを用いる。

【0149】本発明のトナーは、キャリアと併用して二成分現像剤として用いることができる。二成分現像方法に用いる場合のキャリアとしては、従来知られているものが使用可能である。具体的には、表面酸化または未酸化の鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム、希土類の如き金属及びそれらの合金または酸化物で形成される平均粒径20～300 μ mの粒子がキャリア粒子として使用される。

【0150】キャリア粒子の表面は、ステレン系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル樹脂の如き物質を付着または被覆されているものが好ましい。

【0151】本発明に係るトナーを作製するには、上述したようなトナー構成材料をボールミルその他の混合機により十分混合した後、熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いてよく混練し、冷却固化後、機械的な粉碎・分級によってトナーを得る方法が好ましく、他には、結着樹脂を構成すべき単量体に所定の材料を混合して乳化懸濁液とした後に、重合させてトナーを得る重合トナー製造法、あるいはコア材、シェル材から成るいわゆるマイクロカプセルトナーにおいてコア材あるいはシェル材、あるいはこれらの両方に所定の材

料を含有させる方法、結着樹脂溶液中に構成材料を分散した後、噴霧乾燥によりトナーを得る方法等が応用出来る。さらに必要に応じ所望の添加剤をヘンシェルミキサーの如き混合機により十分混合し、本発明に係るトナーを製造することができる。

【0152】例えば混合機としては、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）；スーパーミキサー（カワタ社製）；リボコーン（大川原製作所社製）；ナウターミキサー、タービュライザー、サイクロミックス（ホソカワミクロン社製）；スパイラルピンミキサー（太平洋機工社製）；レーディゲミキサー（マツボー社製）が挙げられ、混練機としては、KRCニーダー（栗本鉄工所社製）；ブス・コ・ニーダー（Buss社製）；TEM型押し出し機（東芝機械社製）；TEX二軸混練機（日本製鋼所社製）；PCM混練機（池貝鉄工所社製）；三本ロールミル、ミキシングロールミル、ニーダー（井上製作所社製）；ニーデックス（三井鉱山社製）；MS式加圧ニーダー、ニダールーダー（森山製作所社製）；パンバリーミキサー（神戸製鋼所社製）が挙げられる。粉碎機としては、カウンタージェットミル、ミクロンジェット、イノマイザ（ホソカワミクロン社製）；IDS型ミル、PJMジェット粉碎機（日本ニューマチック工業社製）；クロスジェットミル（栗本鉄工所社製）；ウルマックス（日曹エンジニアリング社製）；SKジェット・オー・ミル（セイシン企業社製）；クリプトロン（川崎重工業社製）；ターボミル（ターボ工業社製）が挙げられる。分級機としては、クラッシュール、マイクロクラッシュファイアー、スピーディッククラッシュファイアー（セイシン企業社製）；ターボクラッシュファイアー（日清エンジニアリング社製）；ミクロンセパレータ、ターボフレックス（ATP）、TSPセパレータ（ホソカワミクロン社製）；エルボージェット（日鉄鉱業社製）、ディスパージョンセパレータ（日本ニューマチック工業社製）；YMマイクロカット（安川商事社製）が挙げられる。粗粒などをふるい分けるために用いられる篩い装置としては、ウルトラソニック（晃栄産業社製）；レゾナシーブ、ジャイロシフター（徳寿工作所社）；パイブラソニックシステム（ダルトン社製）；ソニクリーン（新東工業社製）；ターボスクリーナー（ターボ工業社製）；マイクロシフター（楨野産業社製）；円形振動篩い等が挙げられる。

【0153】

【実施例】以上本発明の基本的な構成と特色について述べたが、以下実施例にもとづいて具体的に本発明について説明する。しかしながら、これによって本発明の実施の態様がなんら限定されるものではない。実施例中の部数は質量部である。

【0154】ワックスの合成例

ワックス合成例1

原料物質としてフィッシュアトロブシュワックス〔数平

均分子量 (M_n) 718, 平均炭素数 50.5] 1000 g をガラス製の円筒反応器に入れ、窒素ガスを少量 (3 リットル/分) 吹き込みながら、140℃まで昇温した。ホウ酸/無水ホウ酸 = 1.45 (モル比) の混合触媒 26.3 g (0.41 モル) を加えた後、空気 (21 リットル/分) と窒素 (16 リットル/分) を吹き込みながら、180℃で2.5時間反応を行った。反応終了後反応混合物に等量の温水 (95℃) を加え、反応混合物を加水分解後、静置して上層に分離したワックスを分取し、分取したワックスを水洗いしてワックス1を得た。ワックス1の水酸基価は59.1 mg KOH/g、エステル価は14.2 mg KOH/g、酸価は8.3 mg KOH/g、融点は91℃、針入度は6、粘度は12.7 mPa·s、軟化点は93℃、 M_n は616であった。ワックス1の合成条件及び物性を表1に示す。

【0155】ワックス合成例2

原料物質としてポリエチレンワックス (M_n = 1450) 1000 g を用い、ホウ酸/無水ホウ酸混合触媒の添加量と反応時間をかえた以外はワックス合成例1と同様にしてワックス2 (M_n = 1230) を得た。ワックス2の合成条件及び物性を表1に示す。

【0156】ワックス合成例3

原料物質としてパラフィンワックス (M_n = 397) 1000 g を用い、ホウ酸/無水ホウ酸混合触媒の添加量と反応時間をかえた以外はワックス合成例1と同様にしてワックス3 (M_n = 324) を得た。ワックス3の合成条件及び物性を表1に示す。

【0157】ワックス合成例4

原料物質として α -オレフィンワックス (M_n = 462) 1000 g を用い、ホウ酸/無水ホウ酸混合触媒の添加量と反応時間をかえた以外はワックス合成例1と同様にしてワックス4 (M_n = 373) を得た。ワックス4の合成条件及び物性を表1に示す。

【0158】ワックス合成例5

原料物質としてフィッシュートロブシュワックス (M_n = 502) 1000 g を用い、ホウ酸/無水ホウ酸混合触媒の添加量と反応時間をかえた以外はワックス合成例1と同様にしてワックス5 (M_n = 424) を得た。ワックス5の合成条件及び物性を表1に示す。

【0159】ワックス合成例6

原料物質としてパラフィンワックス (M_n = 370) 1000 g を用い、ホウ酸/無水ホウ酸混合触媒の添加量と反応時間をかえた以外はワックス合成例1と同様にしてワックス6 (M_n = 309) を得た。ワックス6の合成条件及び物性を表1に示す。

【0160】ワックス合成例7

原料物質としてパラフィンワックス (M_n = 295) 1000 g を用い、ホウ酸/無水ホウ酸混合触媒の添加量と反応時間をかえた以外はワックス合成例1と同様にしてワックス7 (M_n = 265) を得た。ワックス7の合成条件及び物性を表1に示す。

【0161】ワックス合成例8

原料物質としてポリエチレンワックス (M_n = 905) 1000 g を用い、ホウ酸/無水ホウ酸混合触媒の添加量と反応時間をかえた以外はワックス合成例1と同様にしてワックス8 (M_n = 738) を得た。ワックス8の合成条件及び物性を表1に示す。

【0162】ワックス合成例9

触媒をメタホウ酸 17.17 g (0.39 モル) とし、反応時間を1.5時間にした以外はワックス合成例1と同様にしてワックス9 (M_n = 535) を得た。ワックス9の合成条件及び物性を表1に示す。

【0163】ワックス合成例10

原料物質としてポリエチレンワックス (M_n = 1126) 1000 g を用い、ホウ酸/無水ホウ酸混合触媒の添加量と反応時間をかえた以外はワックス合成例1と同様にしてワックス10 (M_n = 907) を得た。ワックス10の合成条件及び物性を表1に示す。

【0164】ワックス合成例11

原料物質としてフィッシュートロブシュワックス (M_n = 615) 1000 g を用い、ホウ酸/無水ホウ酸混合触媒の添加量と反応時間をかえた以外はワックス合成例1と同様にしてワックス11 (M_n = 524) を得た。ワックス11の合成条件及び物性を表1に示す。さらに、後述の比較例4で使用したワックス12の物性も表1に併記する。

【0165】

【表1】

	ワックス合成条件			ワックス物性						
	触媒	触媒添加量 (mol)	反応時間 (hr)	水酸基価 (mgKOH/g)	エステル価 (mgKOH/g)	酸価 (mgKOH/g)	融点 (℃)	針入度	粘度 (mPa・s) (120℃)	軟化点 (℃)
ワックス1	お酸/無水お酸 =1.46	0.41	2.5	69.1	14.2	8.3	91	6	12.7	93
ワックス2	↑	0.42	1.0	21.7	3.9	7.0	122	3	16.3 (140℃)	125
ワックス3	↑	1.12	2.5	133.5	39.2	23.3	75	11	12.0	80
ワックス4	↑	0.72	2.5	89.8	3.6	7.1	69	24	10.9	75
ワックス5	↑	0.44	2.0	50.5	6.7	4.4	77	8	11.8	83
ワックス6	↑	0.70	2.5	80.0	18.0	12.0	73	9	11.8	79
ワックス7	↑	0.11	0.5	2.4	6.9	5.2	65	2	9.5	66
ワックス8	↑	1.66	2.5	164.8	69.0	36.2	98	19	17.5	106
ワックス9	メお酸	0.39	1.5	24.3	32.1	37.2	92	11	11.6	95
ワックス10	お酸/無水お酸 =1.40	0.33	2.5	33.1	8.3	4.4	101	5	15.2	108
ワックス11	↑	0.67	2.5	67.5	7.2	8.8	82	6	11.2	86
ワックス12	—	—	—	9.6	29.4	11.7	66	12	9.7	68

【0166】結着樹脂合成例を以下に示す。

【0167】重合体合成例1

四つ口フラスコ内にキシレン300部を投入し、攪拌しながら容器内を十分に窒素で置換した後、昇温して還流させこの還流下で、スチレン69.0部、アクリル酸n-ブチル2.2部、マレイン酸モノブチル9.0部、及びジ-tert-ブチルパーオキサイド1.8部の混合液を4時間かけて滴下した後、2時間保持し重合を完了した後、脱溶剤し重合体(L1)を得た。この重合体L1のGPC及び酸価測定を行ったところ、ピーク分子量15200、酸価29.6であった。結果を表2に示す。

【0168】重合体合成例2～7

重合体合成例1と同様に、マレイン酸モノブチル、スチレン、アクリル酸n-ブチル量及び開始剤量を調整し、更に適宜ジビニルベンゼンを添加し重合体L2～L5とH4を得た。そのピーク分子量及び酸価の値を表2に示す。

【0169】重合体合成例8

四つ口フラスコ内に脱気水180部とポリビニルアルコールの2質量%水溶液20部を投入した後、スチレン70.9部、アクリル酸n-ブチル2.5部、マレイン酸モノブチル4.1部、及び2,2-ビス(4,4-ジ-tert-

tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン0.18部の混合液を加え、攪拌し懸濁液とした。フラスコ内を十分に窒素で置換した後、90℃まで昇温して重合を開始した。同温度に24時間保持して重合を完了し、重合体H1を得た。その後重合体H1を濾別し、水洗・乾燥した後、GPC及び酸価測定を行ったところ、ピーク分子量820000、酸価5.3であった。そのピーク分子量及び酸価の値を表2に示す。

【0170】重合体合成例9及び10

重合体合成例8と同様に、マレイン酸モノブチル、スチレン、アクリル酸n-ブチル量及び開始剤量を調整し、重合体H2とH3を得た。そのピーク分子量及び酸価の値を表2に示す。

【0171】結着樹脂合成例1

重合体L1と重合体H1を70:30の質量比でキシレン溶液中で混合して、結着樹脂1を得た。

【0172】結着樹脂合成例2～6

表3に示すように、混合する重合体を変えた以外は結着樹脂合成例1と同様にして、結着樹脂2～6を得た。

【0173】

【表2】

重合体	モノ量 (質量部)						ビーク分子重量	酸価 (mgKOH/g)
	アクリル酸 モノアクリル	スチレン	アクリル酸 n-ブチル	ジ-ヒープチル ペ-オキシド	ジ-ビニル ベンゼン	2,2-ビス(4,4-ジ- ヒープチルペ-オキシクロ ヘキシル)プロパン		
L1	9	69	22	1.8	—	—	15200	29.6
L2	0.2	79.8	20	2.1	—	—	10000	0.4
L3	15.8	62.2	22	1.4	—	—	23000	51.4
L4	1.3	78.7	20	2.6	—	—	6800	4.1
L5	7.7	71.3	21	0.5	0.1	—	71000	25.1
H1	4.1	70.9	25	—	—	0.18	820000	5.3
H2	5.2	68.8	26	—	—	0.28	540000	6.8
H3	—	74	26	—	—	0.19	790000	0.0
H4	2.5	72.5	25	0.5	0.14	—	160000	8.1

【0174】

【表3】

	重合体	モノ量 分子重量	モノ量 分子重量	Mw	Mn	酸価
結着樹脂 1	L1 H1	15,100	790,000	361,000	8,100	22.4
結着樹脂 2	L2 H2	9,900	630,000	272,000	5,700	2.3
結着樹脂 3	L3 H1	22,800	800,000	383,000	10,300	37.6
結着樹脂 4	L4 H2	6,800	640,000	251,000	3,900	4.9
結着樹脂 5	L2 H3	10,000	780,000	354,000	6,000	0.2
結着樹脂 6	L1 H4	15,000	155,000	82,000	7,200	21.7

【0175】

実施例 1

結着樹脂 1

磁性酸化鉄

モノアゾ鉄錯体

ワックス 1

100部

100部

2部

4部

上記混合物を、130℃に加熱された二軸エクストルuderで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎粉を固定壁型風力分級機で分級して分級粉を生成した。さらに、得られた分級粉を、コアンダ効果を利用した多分割分級装置（日鉄鉱業社製エルボジェット分級機）で超微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去して重量平均粒径（D₄）6.8μmの負帯電性磁性トナーを得た。

【0176】この磁性トナー100質量部と疎水性シリカ微粉体1.2質量部とをヘンシェルミキサーで混合して現像剤1を調製した。

【0177】実施例2～13、比較例1～3、5及び参考例

用いるワックスをワックス2～12に、あるいは結着樹脂を結着樹脂2～6及び重合体L5にかえた以外は実施例1と同様にして、表4に示す現像剤2～16、18及び20を得た。

【0178】比較例4

用いるワックスをワックス12（ポリグリセリン部分エステル化物；融点66℃、針入度12、Mn=381）にかえた以外は実施例1と同様にして、表4に示す現像

剤17を得た。

【0179】比較例6

用いるワックスをワックス12（ポリグリセリン部分エステル化物；融点66℃、針入度12、Mn=381）にかえた以外は比較例5と同様にして、表4に示す現像剤19を得た。

【0180】次に、この調製された現像剤1～20を以下に示すような方法によって評価した。評価結果を表5に示す。

【0181】画出し試験：上記現像剤をプロセスカートリッジに入れ、キヤノン製レーザービームプリンターLB P-3260をA4横送りで32枚/分から50枚/分に改造し、更に定着器の加熱ローラーと加圧ローラー間の総圧を333N（34kgf）、ニップを9mmに設定した。この時のプロセススピードは235mm/sであった。

【0182】以上の設定条件で常温常湿（23℃、60%RH）、高温高湿環境下（32.5℃、80%RH）及び低温低湿環境下（15℃、10%RH）において連続で20000枚の画出し試験を行い、得られた画像を下記の項目について評価した。

【0183】（1）画像濃度

通常の複写機用普通紙（75 g/m²）に20000枚プリントアウトし、開始時及び終了時の画像濃度の評価を行った。なお、画像濃度は「マクベス反射濃度計」（マクベス社製）を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

【0184】（2）カブリ

通常の複写機用普通紙（75 g/m²）に、低温低湿環境下（15℃、10%RH）で20000枚プリントアウトし、終了時のカブリの評価を行った。リフレクトメーター（東京電色（株）製）により測定した転写紙の白色度と、ベタ白をプリント後の転写上の白色度との比較からカブリを算出した。

【0185】（3）定着部材へのトナー付着に起因する画像黒ポチ評価

低温低湿環境下（温度15℃、10%RH）で20000枚プリントアウトした後の加圧ローラー及び画像を目視で評価した。

- A 黒ポチは見られない。
- B 定着ローラーにトナー付着が見られるが、画像上には現れない。
- C 画像上に1～2点の黒ポチが見られる。
- D 画像上に3点以上の黒ポチが見られる。

【0186】低温定着性、耐高温オフセット性：上記現像剤をプロセスカートリッジに入れ、キヤノン製レーザービームプリンターLBP-3260をA4横送りで3枚/分から50枚/分に改造し、更に加熱加圧ローラ

一定着器の加熱ローラーの表面温度を120～250℃まで外部から変更できるように改造する以外は上述の画出し試験機と同様の条件を設定し、設定温度を5℃刻みに変更させながら常温常湿環境下（23℃、60%RH）にて画像サンプルのプリントアウトを行った。

【0187】（4）低温定着性

4.9 kPaの加重をかけ、柔和な薄紙により定着画像を摺擦し、摺擦前後での画像濃度の低下率（%）が10%以下である最低の温度を最低定着温度として評価を行った。試験紙として定着性に厳しい複写機用普通紙（90 g/m²）を使用した。

【0188】（5）耐高温オフセット性

画像面積率約5%のサンプル画像をプリントアウトし、画像上の汚れの程度により評価した。画像上の汚れの発生しない最高温度を示した。なお、試験紙としてオフセットの発生しやすい複写機用普通紙（60 g/m²）を使用した。

【0189】耐ブロッキング性試験：約10gの現像剤を100ccポリコップに入れ、50℃で3日放置した後、目視で評価した。

- A 凝集物は見られない。
- B 凝集物は見られるが、容易に崩れる。
- C 凝集物は見られるが、振れば崩れる。
- D 凝集物をつかむことができ、用意に崩れない。

【0190】

【表4】

	使用現像剤	トナー添処方		GPC 分子量		トナー価 (mgKOH/g)
		結着樹脂	ワックス	P1	P2	
実施例1	現像剤1	1	1	14800	666000	12.2
実施例2	現像剤2	1	2	14900	675000	12.4
実施例3	現像剤3	1	3	14800	680000	12.6
実施例4	現像剤4	1	4	14800	662000	11.9
実施例5	現像剤5	1	5	14900	671000	12.4
実施例6	現像剤6	1	6	14900	668000	12.1
実施例7	現像剤7	2	1	9800	445000	1.0
実施例8	現像剤8	3	1	21800	669000	18.2
実施例9	現像剤9	4	1	6900	461000	2.1
実施例10	現像剤10	5	1	14800	668000	0.1
実施例11	現像剤11	6	1	9900	142000	11.8
実施例12	現像剤12	1	10	14800	672000	12.3
実施例13	現像剤13	1	11	14900	676000	12.5
比較例1	現像剤14	1	7	14900	670000	12.4
比較例2	現像剤15	1	8	14800	661000	12.1
比較例3	現像剤16	1	9	14900	668000	12.3
比較例4	現像剤17	1	12	14700	672000	12.0
比較例5	現像剤18	(L5)	7	68000	—	13.1
比較例6	現像剤19	(L5)	12	69000	—	13.0
参考例	現像剤20	(L5)	4	68000	—	13.2

P1：マンビーク P2：サブビーク

【0191】

【表5】

	定着開始 温度 (℃)	高温オフセッ ト開始点 (℃)	画像濃度 (常温常湿)		画像濃度 (高温高湿)		画像濃度 (低温低湿)		カブリ (常温常湿)		カブリ (低温低湿)		画像 黒点チ	耐 ブロッキング
			初期	耐久終期	初期	耐久終期	初期	耐久終期	初期	耐久終期	初期	耐久終期		
実施例 1	150	235	1.40	1.41	1.41	1.39	1.42	1.40	1.3	1.7	1.9	2.1	A	A
実施例 2	155	230	1.37	1.34	1.39	1.32	1.38	1.34	2.1	2.6	2.6	3.3	B	B
実施例 3	150	230	1.36	1.33	1.35	1.30	1.37	1.32	2.2	2.7	2.8	3.3	B	C
実施例 4	150	230	1.34	1.32	1.34	1.29	1.33	1.31	2.6	2.9	3.0	3.5	B	C
実施例 5	145	230	1.40	1.38	1.40	1.37	1.41	1.39	1.8	2.1	2.1	2.5	A	A
実施例 6	150	230	1.36	1.32	1.36	1.31	1.37	1.33	2.3	2.6	2.8	3.2	B	C
実施例 7	145	230	1.37	1.35	1.37	1.35	1.38	1.35	2.2	2.8	2.8	3.1	A	B
実施例 8	155	235	1.40	1.39	1.40	1.38	1.41	1.38	1.8	1.9	2.2	2.4	A	A
実施例 9	145	230	1.37	1.38	1.38	1.36	1.39	1.37	2.4	2.8	2.7	3.0	A	B
実施例 10	150	235	1.35	1.31	1.35	1.30	1.37	1.32	2.0	2.5	2.8	3.1	A	B
実施例 11	145	225	1.41	1.38	1.38	1.36	1.40	1.36	2.1	2.6	2.5	2.7	A	B
実施例 12	150	235	1.40	1.41	1.38	1.41	1.41	1.42	1.1	1.4	1.8	1.9	A	A
実施例 13	150	235	1.41	1.40	1.37	1.42	1.40	1.40	1.0	1.3	1.6	1.8	A	A
比較例 1	150	215	1.37	1.37	1.38	1.36	1.39	1.36	1.9	2.2	2.3	2.6	D	C
比較例 2	150	230	1.26	1.25	1.26	1.25	1.27	1.25	2.8	3.1	3.2	3.6	B	D
比較例 3	150	230	1.31	1.30	1.31	1.29	1.32	1.30	2.3	2.9	2.9	3.3	D	C
比較例 4	155	215	1.32	1.33	1.32	1.29	1.34	1.31	2.4	2.8	2.7	3.0	D	D
比較例 5	160	210	1.26	1.20	1.23	1.19	1.25	1.20	3.1	3.6	3.5	4.1	D	C
比較例 6	165	205	1.22	1.18	1.20	1.15	1.23	1.19	3.3	3.8	3.7	4.3	D	D
参考例 1	155	220	1.27	1.28	1.27	1.24	1.28	1.26	2.8	3.4	3.3	3.8	C	C

【0192】

【発明の効果】上述の如く本発明によれば、低温定着性及び耐高温オフセット性を高度に満足し、且つ、高温高

湿、低温低湿のような厳しい環境下においても高い現像性を維持し、耐ブロッキング性に優れ、定着部材へのトナー付着を起こさないトナーを提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 中西 恒雄
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(72)発明者 山崎 克久
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 平塚 香織
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(72)発明者 谷川 博英
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 CA04 CA08 CA14
DA06 EA03 EA06 EA07 EA10